

УДК 621.359.7

ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНЕ ОТРИМАННЯ СІРЧАНОЇ КИСЛОТИ ТА ЛУГУ З РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТУ НАТРІЮ

О.В. Голтвяницька

Аспірант*

Контактний тел.: 093-765-38-37

E-mail: milleniya@mail.ru

Т.О. Шаблій

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: (044) 236-60-83

E-mail: tania1@voliacable.com

М.Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор, завідувачий кафедрою*

Контактний тел.: (044) 236-60-83

E-mail: eco-paper@kpi.ua

*Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, корп. №4, м. Київ, Україна, 03056

В роботі приведено результати, отримані при електрохімічному вилученні сульфату натрію з кислих, нейтральних та лужних розчинів з можливістю отримувати кислоту та луг в концентраціях, достатніх для використання при регенерації іонітів

Ключові слова: електродіаліз, переробка регенераційних розчинів

В работе приведены результаты, полученные при электрохимическом извлечении сульфата натрия из кислых, нейтральных и щелочных растворов с возможностью получать кислоту и щелочь в концентрациях, достаточных для использования при регенерации ионитов

Ключевые слова: электродиализ, переработка регенерационных растворов

The paper presents the results obtained during the electrochemical elimination of sodium sulfate from acid, neutral and alkaline solutions that allow to obtain the acid and alkali in concentrations sufficient for use in the regeneration of ion exchangers

Key words: electrodiagnosis, processing of regeneration solutions

1. Вступ

При обмежених запасах води та нерівномірному розподілі водних ресурсів по Україні проблема раціонального водоспоживання стає все гострішою. Особливо гострою відчувається дефіцит якісної води в густозаселених промислових регіонах. Ситуацію можна виправити лише за рахунок широкого впровадження безстічних систем водоспоживання на промислових підприємствах, в енергетиці. При цьому доцільно широко впроваджувати процеси демінералізації та очищення шахтних вод для використання в промисловості та комунальних господарствах. Очевидно, що найпростішим і досить ефективним методом знесолення води є іонний обмін. Головною проблемою, що перешкоджає його широкому впровадженню, є проблема переробки регенераційних розчинів. І якщо іони кальцію та магнію з регенератів можна вилучити реагентним методом [1], то катіони натрію, сульфати та хлориди видаляти таким чином досить складно. В даному випадку більш перспективним є застосування електродіалізу. Проте даний метод має певні обмеження по концентраціях сольових розчинів, по концентраціях іонів жорсткості [2, 3].

Разом з тим електрохімічні методи досить часто використовуються для переробки регенераційних роз-

чинів іонообмінного очищення води [4-6]. Безпосередньо електродіаліз концентрованих розчинів сульфату натрію було вивчено в роботі [7].

В даному випадку було вивчено процеси електродіалізу нейтральних розчинів сульфату натрію. Проте при регенерації катіонітів сірчаною кислотою утворюються кислі розчини, а при регенерації аніоніту лугом можуть утворюватись лужні розчини сульфату натрію.

Метою даної роботи було вивчення процесів електродіалізу кислих, лужних та нейтральних розчинів сульфату натрію з отриманням сірчаної кислоти та лугу, а також визначення впливу концентрацій кислоти в катодній області та лугу в анодній області на ефективність електролізу.

2. Методи та результати досліджень

В якості модельних використовували розчини сульфату натрію (2.0; 32.0; 150.0 г/дм³), розчин сульфату натрію (23 г/дм³) з сірчаною кислотою (30.625 г/дм³), розчин сульфату натрію (23 г/дм³) з лугом (1.3 г/дм³). Кислотність в анодній області змінювали з 1 до 2990 мг-екв/дм³, лужність в катодній з 9 до 2880 мг-екв/дм³.

Для електролізу використовували трикамерні електролізери (об'єм камери 100 см³) з катіонною мембраною МК-40 та аніонною мембраною МА-40. Катод – пластина із нержавіючої сталі 12х18Н10Т. Анод – титанова пластина, вкрита оксидом рутенію. Площа електродів $S_K = S_A = 0.12$ дм². Електроліз проводився при щільності струму $2 \div 10$ А/дм², при напрузі $5 \div 50$ В.

При проведенні електролізу щогодини контролювали кислотність в анодній області, лужність в катодній області, кислотність або лужність в робочій

етсья вихід за струмом лугу, а при електролізі лужного розчину знижується вихід за струмом кислоти. В цілому, кислотність в анодній зоні при електролізі кислого розчину сягала 1000 мг-екв/дм³, а в робочій зоні знижувалась до 4 мг-екв/дм³. Вихід сірчаної кислоти за сульфатами (або ступінь вилучення сульфатів) сягав 96%. При цьому вихід лугу був на рівні 98%. Хоча вихід за струмом кислоти та лугу були відносно невисокими (рис. 2).

Середній вихід кислоти за струмом сягав 58%, а лугу 23%. Обумовлено це недостатньо високою селективністю мембран та

конструкцією електролізера. В даному разі відстань між мембранами була ~ 4 см, що спричиняло значні затрати енергії на дифузії іонів та підвищувало витрату електрики на електроліз води. Крім того, наявність кислоти в робочій зоні знижувала вихід за струмом лугу, тому що поряд з катіонами натрію в катодну зону проходили протони, які нейтралізували гідроксид-аніони, що утворювались на катоді. Подібний ефект спостерігається в анодній зоні при надлишку лугу в робочій камері. В цьому випадку відбувається нейтралізація кислоти гідроксид-аніонами, які проходять в анодну область поряд з сульфатами.

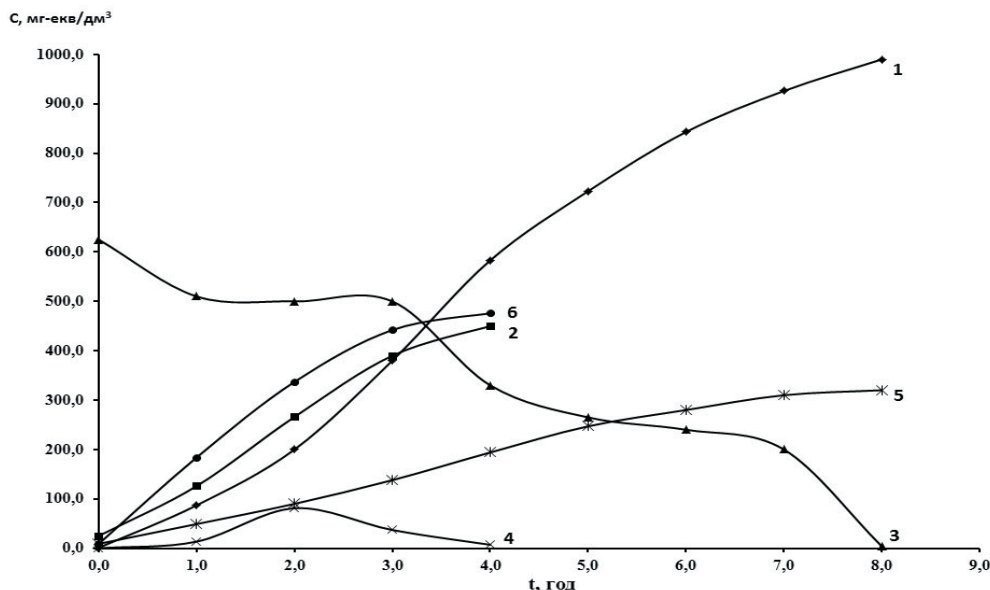


Рис. 1. Залежність кислотності в катодній області (1, 2), робочій зоні (3, 4) та лужності в анодній зоні (5, 6) від часу електролізу кислого ($C_{H_2SO_4} = 625$ мг-екв/дм³, $C_{Na_2SO_4} = 324$ мг-екв/дм³) (1, 3, 5) та лужного ($C_{NaOH} = 53$ мг-екв/дм³, $C_{Na_2SO_4} = 423$ мг-екв/дм³) (2, 4, 6) розчинів сульфату натрію при щільності струму 5 А/дм² в трикамерному електролізері з катіонною мембраною МК-40 та аніонною мембраною МА-40

камері.

Вихід за струмом розраховували як відношення реальної кількості речовини, перенесеної при електролізі та теоретично розрахованої за законом Фарадея [8].

Результати електролізу кислого та лужного розчинів приведені на рис. 1.

Як видно з рисунку, наявність кислоти або лугу в робочому розчині мало впливає на ефективність процесу. В цілому, якщо порівняти з нейтральними розчинами (рис. 2, 3), то можна сказати, що при електролізі кислих розчинів знижу-

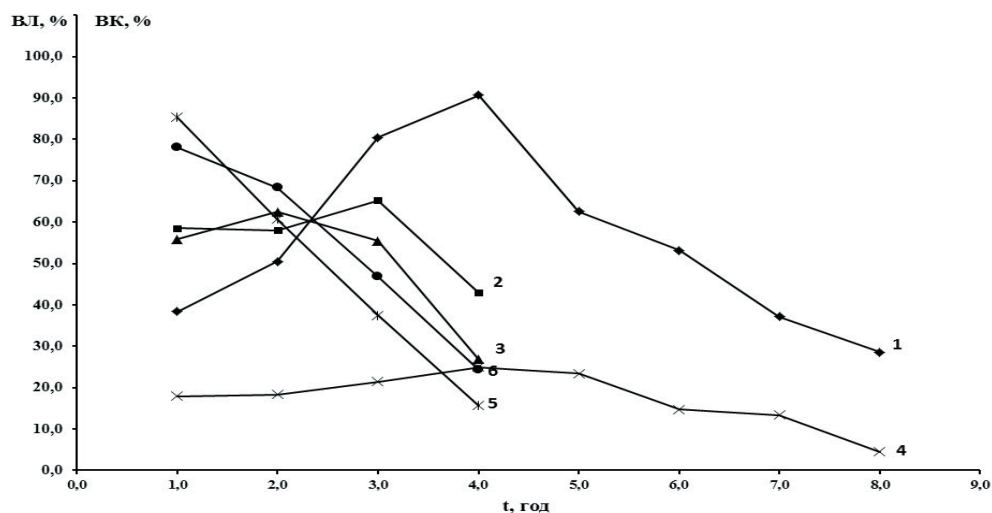


Рис. 2. Залежність виходу за струмом кислоти (ВК) (1, 2, 3) та лугу (ВЛ) (4, 5, 6) від часу електролізу в трикамерному електролізері розчинів сульфату натрію при щільності струму 5 А/дм² кислого ($C_{H_2SO_4} = 625$ мг-екв/дм³, $C_{Na_2SO_4} = 324$ мг-екв/дм³) (1, 4); нейтрального ($C_{Na_2SO_4} = 450$ мг-екв/дм³) (2, 5); та лужного ($C_{NaOH} = 53$ мг-екв/дм³, $C_{Na_2SO_4} = 423$ мг-екв/дм³) (3, 6)

Слід відмітити, що в даному процесі катіонна мембрана є більш селективною по катіонах натрію в порівнянні з протонами, як аніонна мембрана по сульфат-аніонах в порівнянні з гідроксид-аніонами. Це спричиняло підвищення кислотності і в робочій зоні при застосуванні нейтральних робочих розчинів. Навіть при використанні лужних розчинів з лужністю ~ 50 мг-екв/дм³ вже через годину електролізу середовище в робочій зоні було кислим. Цедобре погоджується з результатами, приведеними в роботі [7]. В усіх випадках, помірі зниження концентрації іонів натрію в робочій камері відбувалось зниження кислотності за рахунок перенесення протонів в катодну область.

Якщо робити загальну оцінку ефективності електрохімічних методів переробки регенераційних розчинів, то можна сказати, що вона насамперед виз-

начається концентраціями кислоти та лугу, які можна отримати в результаті реалізації даних процесів. Сфера використання отриманих реагентів значно розширюється при досягненні високих концентрацій (20% і вище). При низьких концентраціях кислоти та лугу їх повторне використання буде дуже обмеженим.

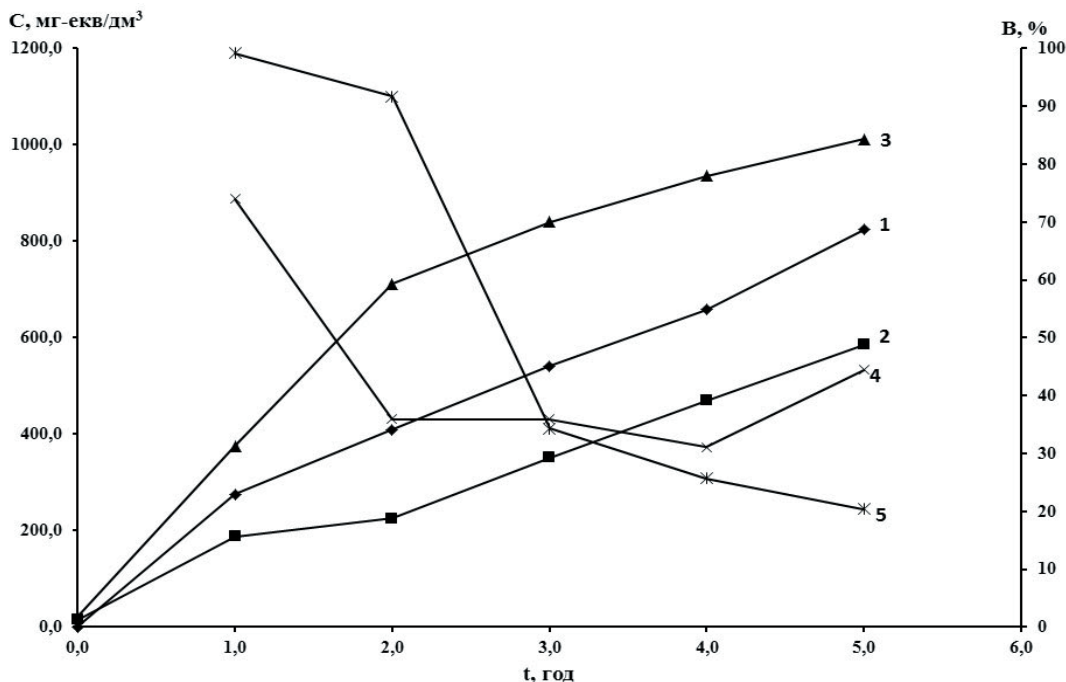


Рис. 4. Залежність кислотності в анодній (1) та робочій (2) камерах, лужності в катодній камері (3), виходу за струмом кислоти (4) та лугу (5) від часу електролізу розчину сульфату натрію ($C_{Na_2SO_4} = 150 \text{ г/дм}^3 = 2113 \text{ мг-екв/дм}^3$) при щільності струму $8,33 \text{ А/дм}^2$ в трикамерному електролізері (катіонна мембрана МК-40, аніонна мембрана МА-40)

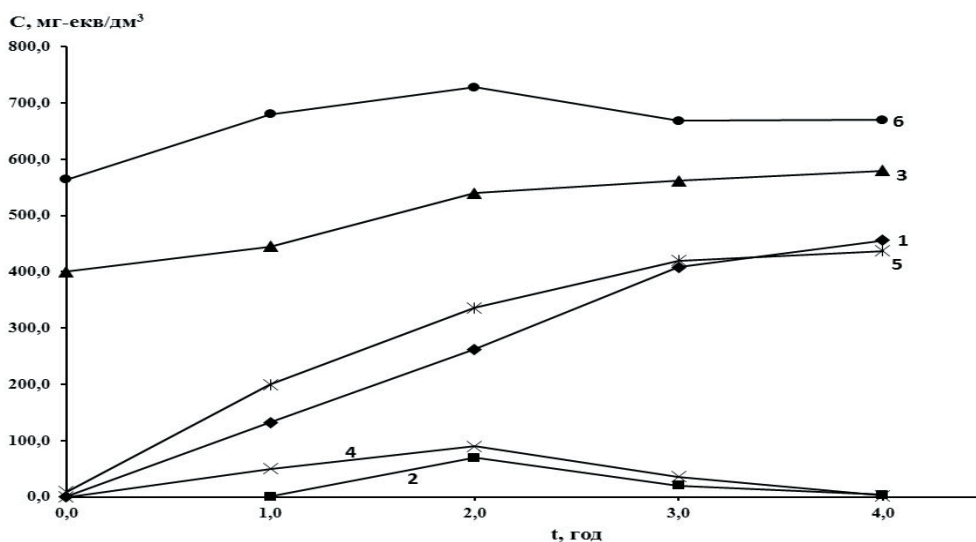


Рис. 3. Вплив початкової кислотності в анодній зоні, лужності в катодній зоні на концентрацію кислоти в анодній (1, 2) та робочій (3,4) зонах, лугу в катодній області (5, 6) при проведенні електролізу в трикамерному електролізері при щільності струму 5 А/дм^2 розчину сульфату натрію з концентрацією 450 мг-екв/дм^3

Не дивлячись на обнадійливі результати, приведені в роботі [8], було проведено дослідження по визначенню впливу концентрації кислоти в анодній області та лугу в катодній області на ефективність вилучення з води сульфату натрію електродіалізом.

З рис. 3 видно, що ефективність процесу електролізу знижується уже при підвищенні початкових концентрацій кислоти та лугу в анодній та катодній областях відповідно до 400 та 564 мг-екв/дм³.

Проте при електролізі більш концентрованого розчину сульфату натрію (150 г/дм^3) було

досягнуто кислотності в анодній області на рівні 824 мг-екв/дм³, а лужності в анодній області на рівні 1012 мг-екв/дм³ (рис. 4).

В робочій камері кислотність сягала 586 мг-екв/дм³. Проте з ростом кислотності в анодній області та лужності в катодній області було відмічено зниження виходу за струмом як кислоти, так і лугу.

Таблиця 1

Залежність електричного опору трикамерного електролізера (катіонна мембрана МК-40, аніонна мембрана МА-40) від кислотності в анодній області (К) та лужності в катодній області (Л) при концентрації сульфату натрію в робочій камері 2 г/дм³ при часі електролізу 30 с

№ п/п	К, мг-екв/дм ³	Л, мг-екв/дм ³	Напруга U, В	Сила струму I, А	Опір R, Ом
1	1020	1250	30	0.11	272.7
2	2040	2500	30	0.15	200.0
3	3060	3750	30	0.15	200.0
4	4080	5000	30	0.20	150.0
5	5100	6250	30	0.30	100.0

Якщо судити по даних, приведених в табл. 1, то з підвищенням концентрації кислоти в анодній області до 5100 мг-екв/дм³ та лугу в катодній області до 6250 мг-екв/дм³, опір системи з трьох камер, розділених катіонною та аніонною мембранами, при концентрації сульфату натрію в робочій зоні 2 г/дм³, знижується, що обумовлено підвищенням електропровідності розчинів. Але такі результати отримано при часі електролізу ~ 30 с.

Зовсім інші результати отримано при проведенні електролізу протягом кількох годин (табл. 2).

В даному разі в усіх експериментах використовували робочі розчини Na₂SO₄ концентрацією 450 мг-екв/дм³. При початковій концентрації кислоти в анодній області 965 мг-екв/дм³ та лугу в катодній області на рівні 972 мг-екв/дм³ при напрузі в 10 В сила струму сягала 0.8 А (щільність струму 6.7 А/дм²). За 2 години було досягнуто лужності в катодній області 1480 мг-екв/дм³ та кислотності в анодній області на рівні 1240 мг-екв/дм³. Різниця в збільшенні кислотності в анодній області та лужності в катодній області пов'язана з більш високою селективністю катіонної мембрани до іонів натрію по відношенню до протонів в порівнянні з селективністю аніонної мембрани до сульфат-аніонів по відношенню до гідроксид-аніонів. Це також обумовлювало зростання кислотності в робочій камері. При подальшому електролізі спостерігалось зниження лужності в катодній області та кислотності в робочій області при зростанні кислотності в анодній області. Обумовлено це перенесенням протонів в катодну область, а сульфатів в анодну область із робочої камери. В цілому, в даному випадку було досягнуто концентрації лугу 1300 мг-екв/дм³ (5.2%) та концентрації кислоти 1350 мг-екв/дм³ (6.6%). Ці концентрації достатні для повторної регенерації катіоніту або аніоніту, але недостатні для інших технологічних процесів.

При використанні кислоти в анодній області з початковою концентрацією 1360 мг-екв/дм³ та лугу

в катодній області з концентрацією 1200 мг-екв/дм³ було досягнуто кислотності на рівні 1820 мг-екв/дм³ (8.9%) та лужності 1570 мг-екв/дм³ (6.3%). Не дивлячись на те, що вихід за струмом кислоти та лугу в даному випадку за середнім значенням дещо нижчі, як в попередньому випадку, в цілому вихід за струмом кислоти та лугу в розрахунку на початкову кількість сульфатів більший 90%, і по лугу сягає 90.4%, а по кислоти 92%. В даному випадку враховували зниження об'єму розчину в анодній камері до 90 см³ та збільшення об'єму в катодній камері до 107 см³ внаслідок електроосматичного перенесення води.

Таблиця 2

Вплив початкової кислотності в анодній області та лужності в катодній області на ефективність видалення з води сульфату натрію (C_{Na₂SO₄} = 450 мг-екв/дм³) електролізом в трикамерному електролізері

№ п/п	I, А	U, В	К, мг-екв/дм ³		Л, мг-екв/дм ³	Вихід за струмом, В, %	
			Анод-на об-ласть	Робо-ча об-ласть		Катод-на об-ласть	кис-лоти
0	0.80	10	965	-	972	-	-
1	0.80	10	1085	152	1200	39.2	74.6
2	0.80	10	1240	325	1450	50.7	91.6
3	0.80	10	1320	110	1325	26.8	-
4	0.80	10	1350	188	1300	10.5	-
0	1.00	10	1360	-	1200	-	-
1	1.00	10	1415	115	1370	14.7	45.6
2	0.90	10	1745	115	1500	98.3	38.7
3	0.65	10	1830	90	1550	35.1	20.6
4	0.35	10	1820	50	1570	-	15.3
5	0.25	10	1820	45	1550	-	-
6	0.23	10	1820	40	1375	-	-
0	1.00	10	1950	-	1950	-	-
1	1.00	10	1930	150	2165	0.0	57.6
2	0.75	50	1950	265	2200	0.0	12.5
0	0.82	16	2990	-	2880	-	-
1	0.82	50	2990	230	3190	0.0	100.0

При подальшому підвищенні початкових концентрацій кислоти та лугу відповідно в анодній та катодній зонах, процес електролізу проходив неефективно. Вже через 1-2 години струм падав до нуля, навіть при підвищенні напруги до 50 В. При цьому спостерігалось лише підвищення лужності в катодній області та кислотності в робочій зоні. Дифузія сульфатів в анодну зону практично була відсутня.

Очевидно, що в даному випадку відбувався електроліз води і через аніонообмінну мембрану відбувалась дифузія лише гідроксид-аніонів, які розряджувались на аноді з утворенням кисню та води. В той же час селективність катіонної мембрани була досить високою, що забезпечувало перенесення катіонів натрію в катодну зону з утворенням лугу. В робочій зоні відбувалось підкислення води. Очевидно, що в даному випадку основність мембрани МА-40 була недостатньою, щоб забезпечити необхідну селективність.

3. Висновки

1. Показано, що електродіаліз можна застосовувати для переробки кислих, нейтральних та лужних відпрацьованих регенераційних розчинів сульфату натрію з отриманням кислоти та лугу. В кислому розчині відмічено зниження виходу за струмом лугу, в лужному – кислоти, що обумовлено перенесенням надлишкових кількостей відповідно протонів або гідроксид-аніонів.

2. В усіх випадках електролізу відмічено суттєво вищу селективність катіонної мембрани МК-40 до іонів натрію по відношенню до протонів, в порівнянні з

селективністю аніонної мембрани МА-40 до сульфатів по відношенню до гідроксид-аніонів, що обумовило підкислення робочих розчинів на перших етапах в проведених дослідах.

3. При застосуванні катіонної мембрани МК-40 та аніонної мембрани МА-40 біло досягнуто концентрації кислоти в анодній області на рівні 1830 мг-екв/дм³ та концентрації лугу в катодній області на рівні 1450 мг-екв/дм³.

При подальшому підвищенні концентрації кислоти та лугу селективність та електропровідність аніонної мембрани знижуються, що не дозволяє ефективно проводити електродіаліз.

Література

1. Андрияш С.В. Регенерация катионита КУ-2-8 при создании малоотходных технологий умягчения и обессоливания воды / С.В. Андрияш, И.Н. Гомеля, Т.А. Шаблій // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – №2. – С.34–39.
2. Черкасов С.В. Электродеионизация воды: теория и практика применения / С.В. Черкасов // Энергослужба предприятия. – 2005 – № 4. – С.21–26.
3. Чхенадзе Н.В. К определению допустимой величины кальциевой жесткости при электролизе минерализованных вод с одновременным концентрированием / Н.В. Чхенадзе, Ц. С. Курцхалия // GEN: Georg. Eng. News. – 2004. – №4. – С.118–122.
4. Гомеля М.Д. Відновлення регенераційних розчинів, що містять іони цинку та кадмій в іонообмінному очищенні води / М.Д. Гомеля, О.В. Глушко, І.К. Баранова // Збірник наукових праць СНУЯЕ та П. – 2009. №3(31) – С.108–114.
5. Ивакина Е.И. Переработка регенерата анионита ЭДЭ-10П в кислоту и щелочь на опытной полупромышленной электролизной установке / Е.И. Ивакина, Н.Н. Зубец, З.Д. Лаврова и др. // Теория и практика сорбционных процессов. – 1976. – в.11. – С.92–95.
6. Гомеля Н.Д. Электрохимическое извлечение ионов цинка и кадмия из регенерационных растворов при ионообменной очистке воды / Н.Д. Гомеля, Е.В. Глушко, Т.В. Крысенко // Энерготехнология и ресурсосбережение. – 2009. – №2. – С.68–71.
7. Писарска Б. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза / Б. Писарска, Р. Дылевски // Ж. прикл. Химии. – 2005. – Т.78. – №8. – С.1311–1316.
8. Шаблій Т.О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації кат іонітів / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Є.М. Панов // Екологія і промисленість. – 2010. – №2 – С.33–38.